

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-139884

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C08J 3/05  
C08L 67/00  
C08L101/00  
C09D167/00

(21)Application number : 08-295270

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 07.11.1996

(72)Inventor : NISHIDA MITSUO  
HACHITSUKA TSUYOSHI

## (54) PRODUCTION OF AQUEOUS DISPERSION OF SYNTHETIC RESIN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject aqueous dispersion capable of dispersing a synthetic resin in water, etc., in a short time and suppressing deterioration of the resin without applying high load to production facility and useful as a coating material, ink, a coating agent, etc., by charging a specific synthetic resin, water, etc., into a twin-screw extruder to disperse the resin in water.

SOLUTION: A synthetic resin having ionic functional group such as sulfonic acid or carboxylic acid (salt) or a functional group changeable to the ionic group, e.g. a polyester-based resin or a polyurethanebased resin, water and as necessary, an organic solvent are charged into a twin-screw extruder and the synthetic resin is dispersed in water, etc., to provide the objective aqueous dispersion of synthetic resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3685279

[Date of registration] 10.06.2005

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the drainage system dispersing element of the synthetic resin characterized by making said synthetic resin distribute in a drainage system medium by feeding an organic solvent into a twin screw extruder according to the synthetic resin, the water, and the need of having the functional group which can change to ionicity or an ionicity radical.

[Claim 2] The manufacture approach of a drainage system dispersing element according to claim 1 that the functional group which can change to ionicity or an ionicity radical is at least one of a sulfonic acid, a carboxylic acid, or its salts.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the drainage system dispersing element which makes an active principle synthetic resin, such as polyester system resin, polyamide system resin, polyolefine system resin, and vinyl system resin. In manufacture of the water dispersing element of the synthetic resin which combines the property of the outstanding workability and adhesion, and a water resisting property in more detail, a heavy load is not applied to a manufacturing facility, but it is markedly alike compared with the former, and production time is short and is related with the manufacture approach which can be manufactured by low cost.

[0002]

[Description of the Prior Art] Using the adhesion to outstanding paint film workability and various base materials, many of synthetic resin including polyester resin may be broadly used, if it is made a drainage system dispersing element by fields of the invention, such as a coating, and an ink coating agent, adhesives. However, in order to form moisture powder, since a special facility needs to be required or a complicated production process needs to be required, or it is necessary to change so that it may be easy to distribute resin, the actual condition is used in the form most synthetic resin's having been dissolved in the organic solvent.

[0003] For example, like a U.S. Pat. No. 3,634,351 number, JP,57-57065,B, and a U.S. Pat. No. 4,517,322 number as the drainage system-ized approach by the graft denaturation of low-molecular-weight polyester, if the case of polyester resin is mentioned as an example, although many techniques are well-known, since it is low-molecular-weight polyester, the outstanding property of workability and adhesion for which polyester is originally asked will already be reduced. Moreover, although the approach of drainage-system-izing the partial saturation copolymerized polyester of the amount of macromolecules is also looked at by JP,59-223374,A, JP,62-225510,A, JP,61-57874,B, and JP,3-294322,A, in actual industrial production, productivity is low by reactant problems, such as gelation, and limit of a reaction condition.

[0004] The method of using the copolymerized polyester resin of the amount of macromolecules as water, and on the other hand, using copolymerization of the raw material of a hydrophilic property to copolymerized polyester resin as distribution or an approach of making it aquosity-ize is well-known. For example, independent or the approach of copolymerizing collectively is learned in a raw material, a polyalkylene glycol or aliphatic series dicarboxylic acid containing a sulfonic-acid metal base, etc. Or it distributes these polyester resin to a package into the solvent containing water, a dispersing element can be obtained by dissolving polyester resin in an organic solvent beforehand, and carrying out water addition at an after process.

[0005] However, with the solvent containing water, the approach of distributing this polyester resin to a package leads to a cost rise in order to require time amount great by the dissolution. Then, if time amount compaction is desired, since more organic solvents are needed, it will become imperfection at an original organic solvent cutback or the object of abatement. Moreover, the approach of adding water to a polyester resin dissolution article, and obtaining a dispersing element had the demerit which requires the heavy load which is not simple in a manufacturing facility like the dissolver which has an agitator, when dissolving the resin of a large quantity in a little organic solvent, having much time amount in the dissolution, and.

[0006] As mentioned above, in a Prior art, the trouble of the cost rise by the manufacture conditions and the long duration dissolution which require for a manufacturing facility the heavy load which is not simple moisture powder or when making it aquosity-ize and manufacturing a stable water dispersing element was not solved in synthetic resin, such as copolymerized polyester resin of the amount of macromolecules which has properties, such as workability, adhesion, and a water resisting property.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at manufacturing the drainage system dispersing element of the synthetic resin which had the property which does not spoil the original property of synthetic resin, such as outstanding workability, adhesion, water resisting property, etc., and withered, solving the above troubles.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. in water the synthetic resin which has properties, such as outstanding workability, adhesion, water resisting property, etc., in view of an above-mentioned trouble distribution or when making it aquosity-ize and manufacturing a stable water dispersing element or a stable water solution As a result of not applying a heavy load to a manufacturing facility but examining the short manufacture approach of production time wholeheartedly, an organic solvent is fed into a twin screw extruder according to the

synthetic resin, the water, and the need of having the functional group which can change to ionicity or an ionicity radical. By making said synthetic resin distribute in a drainage system medium, it found out that it was possible to attain the desired end.

[0009] According to this invention, an organic solvent is thrown in and kneaded according to water and the need, throwing in continuously the synthetic resin which has the functional group which can change to an ionicity radical or an ionicity radical into a twin screw extruder, and warming and fusing it within a cylinder. Production time can manufacture the drainage system dispersing element of short low cost, without this covering a heavy load over a manufacturing facility at all.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Although it will not be restricted especially if the synthetic resin used for this invention is synthetic resin which demonstrates properties, such as workability, an adhesive property, adhesion, and a water resisting property, when it has the functional group which can change to ionicity or an ionicity radical and it is used as a paint film or a film, polyester system resin, polyurethane system resin, polyamide system resin, polyolefine system resin, vinyl system resin, etc. are mentioned.

[0011] The functional groups which can change to the ionicity radical or ionicity radical in this invention are hydrophilic polar groups, such as a sulfonic acid, a phosphoric acid, phosphonic acid, carboxylic acids or those salts, an amino group, an amide group, a hydroxyl group, and a sulfobetaine radical. In these, a sulfonate radical and a carboxylate radical are easy for installation, and since it excels in stability, it is desirable. As a salt, a metal salt is desirable and alkaline earth metal, such as alkali metal, such as Na and K, and calcium, Mg, is mentioned.

[0012] Although the case of the polyester resin which is the easiest to be influenced of hydrolysis etc. and cannot manufacture it most easily as an example of the synthetic resin used for this invention hereafter is explained, this invention is not limited to this. In polyester resin, preferably, more than 50mol% of all acid components is aromatic series dicarboxylic acid, and number average molecular weight is 100000 or less [ 5000 or more ]. The manufacture approach of the low cost of the water dispersing element which has by this properties, such as outstanding workability, adhesion, water resisting property, etc. for which the amount polyester of macromolecules is asked, can be offered.

[0013] The polyester resin used by this invention is a terephthalic acid, isophthalic acid, an orthochromatic phthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, and diphenyl as aromatic series dicarboxylic acid among acid components, for example. - They are p, p'-dicarboxylic acid, and diphenyl. - They are m, m'-dicarboxylic acid, and diphenylmethane. - A - dicarboxylic acid, and p and p'2, 2'-screw (4-carboxyphenyl) propane, indene dicarboxylic acid, etc. can be mentioned, and they be used by these one sort or two sorts or more, combining. Although these aromatic series dicarboxylic acid can be chosen from paint film physical properties and profitability as arbitration, it is desirable to use together and use a terephthalic acid and isophthalic acid from the point of paint film physical properties and a mechanical property, and the dispersibility over water. Moreover, the carboxylic acid of three or more organic functions is also usable because of raising the toughness of a paint film etc. For example, trimellitic acid and pyromellitic acid may be used by the concentration not more than 10mol%.

[0014] Moreover, the range of an acid component of the polyester resin used by this invention is below 50 mol % preferably, and alicycle group dicarboxylic acid, such as aliphatic series dicarboxylic acid, such as a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a dodecane dione acid, and dimer acid, or cyclohexane dicarboxylic acid, a tetrahydrophthalic acid, and hexahydro isophthalic acid, etc. can be used for it. As aliphatic series dicarboxylic acid used together especially with aromatic series dicarboxylic acid, the adipic acid from the point of the adhesion to a base material, or profitability and paint film physical properties and a sebacic acid are desirable. However, since existence of aliphatic series dicarboxylic acid or alicycle group dicarboxylic acid reduces the storage stability of a drainage system dispersing element, caution is required.

[0015] As a polyol component of the polyester resin used by this invention An ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, A 2-ethyl-2-butyl propanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, a dimethylol heptane, A dimethylol pentane, a diethylene glycol, triethylene glycol, Cyclohexane dimethanol, a TGD glycol, a polyethylene glycol, The ethyleneoxide or the propylene oxide derivative of a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, and bisphenol A, Ethyleneoxide or a propylene oxide derivative of the ethyleneoxide of Bisphenol S or a propylene oxide derivative, and Bisphenol F etc. can be mentioned. Moreover, the polyols, a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, etc., of three or more organic functions may be used in not more than 10 mol %.

[0016] In the polyester resin furthermore used for this invention, preferably, when the functional group which can change to ionicity or an ionicity radical is at least one of a sulfonate, a carboxylic acid, or its salts, high moisture powder stability is acquired. They are the sulfonate of 0.01 - 0.5 milliequivalent / g and/or the carboxylic acid of 0.03 - 0.8 milliequivalent / g, or its salt especially preferably. Although the above hydrophilic functional group is required in order to maintain at stability the water dispersing element manufactured from this polyester resin, installation of a superfluous hydrophilic functional group is not desirable from the adverse effect to a water resisting property. Moreover, the good dispersibility over water is not acquired in the low concentration of under the aforementioned range.

[0017] On the occasion of the sulfonate installation to the polyester resin of this invention, dicarboxylic acid and the glycol containing a sulfonic-acid metal salt can be used. As dicarboxylic acid containing a sulfonic-acid metal salt, metal salts, such as a sulfo terephthalic acid, 5-sulfoisophtharate, 4-sulfo naphthalene -2, 7-dicarboxylic acid, and 5 [4-sulfo phenoxy] isophthalic acid, can be mentioned. As a glycol containing a sulfonic-acid metal base, metal salts,

such as 2-sulfo-1,4-butanediol, 2, 5-dimethyl-3-sulfo -2, and 5-hexandiol, are mentioned. As a metal salt, salts, such as Li, Na, K, Mg, calcium, Cu, and Fe, are mentioned. As an among these especially desirable thing, it is 5-sodium sulfoisophtharate.

[0018] A polyfunctional carboxylic acid can be used on the occasion of the carboxylate installation to the polyester resin of this invention. As a polyfunctional carboxylic acid, acid anhydrides, such as trimellitic anhydride, pyromellitic acid 2 anhydride, and butane tetracarboxylic acid, and a multiple-valued carboxylic acid can be mentioned. The addition reaction of the above acid anhydride or multiple-valued carboxylic acid is carried out at 200-230 degrees C under ordinary pressure after polyester polymerization termination, and the polyester which \*\*\*\*\* a carboxylic acid is obtained. Carboxylate can be introduced into this polyester resin by neutralizing within the container which has the churning facility in a twin screw extruder and after an extruder with an organic solvent according to the water and the need of having dissolved the neutralizer for these carboxylic acids. Unless it neutralizes, a carboxyl group does not dissociate and it does not contribute to good water-dispersion manufacture. As a base for neutralization, aqueous ammonia, a methylethanol amine, dimethylethanolamine, Diethyl ethanolamine, N-methyl-diethanolamine, screw-hydroxypropyl-monomethylamine, Triethylamine, bis-2-hydroxy propylamine, N-methyl-ethanolamine, aminomethyl propanol, 3-amino-1-propanolamine, Isopropanolamine, 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol, The hydroxide of alkali metal, such as weak acid, such as amines, such as an aminomethyl-propanediol, cyclohexylamine, and tert butylamine, a sodium carbonate, and potassium carbonate, and a salt of a strong base, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. can be mentioned. Amines, such as aqueous ammonia which does not volatilize and remain among these bases for neutralization at the time of paint film desiccation, triethylamine, and dimethylethanolamine, are more desirable from a waterproof viewpoint.

[0019] Since moisture powder stability is further raised to the polyester resin of this invention, it is also possible to introduce a ether group. On the occasion of ether group installation, the glycol which has a ether group in a principal chain can be used. As an example, a diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, etc. are mentioned.

[0020] Although the water used by this invention is ion exchange water, distilled water, tap water, etc. and it is not restricted especially, the viewpoint of stable manufacture of a water dispersing element to ion exchange water and distilled water are desirable.

[0021] if the organic solvent used by this invention is what dissolves synthetic resin — anything — good — toluene, MEK, a cyclohexanone, Solvesso 100, Solvesso 150, MIBK, n-butyl cellosolve, t-butyl cellosolve, THF, n-propanol, and isopropanol — especially, it is not limited. In it, n-butyl cellosolve from a paint film property or the stability as a water dispersing element and t-butyl cellosolve are desirable.

[0022] The operation of the twin screw extruder by this invention will not receive a limit at all, if an organic solvent is thrown in according to water and the need, throwing in synthetic resin into a twin screw extruder, and warming and fusing it within a cylinder.

[0023] As the charge approach of the synthetic resin to a twin screw extruder, if this synthetic resin has the shape of a pellet type or a flake, screw feeders, such as a weight type or a capacity type, or a coil feeder, a circle feeder, etc. can be used, for example. synthetic resin — amorphism nature — further — glass transition temperature — a room temperature — if it has the shape of the following shape of a sheet, and a paste — warming — it can fuse and can supply with a gear pump screw feeder etc. Or by tying a direct twin screw extruder to the manufacture drawing process of synthetic resin, where elevated-temperature fusion is carried out, you may supply to a twin screw extruder as it is. Anyway, in order to prevent hydrolysis of the synthetic resin (in the case [ Especially ] of polyester resin) by the drag-in moisture of the thrown-in synthetic resin as much as possible, it should supply under nitrogen-gas-atmosphere mind preferably. It is better to extract mixing moisture as much as possible under reduced pressure with nitrogen from synthetic resin in the melting phase before being kneaded by water and the need with an organic solvent and cooling synthetic resin more preferably. The process may be performed as deaeration from a cylinder within a twin screw extruder, and the synthetic resin which serves as a raw material beforehand may be processed under long duration nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0024] The approach of supplying into a cylinder through the pump for liquid impregnation and an impregnation valve, and a check valve is mentioned from the tank for for example, liquid feed in the approach of throwing in an organic solvent according to the water and the need for a twin screw extruder. Moreover, after throwing in a little organic solvent and dissolving resin after synthetic-resin melting as sequence which throws in an organic solvent according to water and the need, the approach of adding water in a near cylinder by the extruder outlet is mentioned.

[0025] Moreover, as a preceding paragraph story which throws in an organic solvent according to water and the need, although it is desirable for both to be low as much as possible as for the temperature control and screw speed for fusing synthetic resin in order to suppress degradation of polyester resin, such as hydrolysis, to the minimum, the optimal set point is determined in consideration of the melt viscosity property of the synthetic resin to be used. Especially the temperature control of a cylinder should consider as 270 degrees C or less in order to avoid disassembly of polyester.

[0026] Although any of the said direction revolution mold and the different direction revolution mold are sufficient as the twin screw extruder used by this invention, it is this desirable high direction mold of kneading capacity. For example, Toshiba Machine and this direction revolution twin screw extruder "TEM series", and the "TEX series" By the Japan Steel Works etc. are mentioned. Although especially the configuration and combination of a screw element are not limited, it is high as much as possible in kneading capacity, and according to ratio of length to diameter (what \*(ed) the die length of the sum total of all barrel die length with the bore of a cylinder container

liner) of a twin screw extruder, and the production capacity to need, the combination of the optimal element is chosen so that the long residence time can be taken.

[0027] Hereafter, this invention is concretely illustrated according to an example. In an example, the section and a certain thing only show the weight section.

[0028] Each assessment and parameter followed the following approaches.

[0029] (1) The molecular weight solid synthetic-resin sample was dissolved in the solvent (in the case of polyester system resin, it is a tetrahydrofuran) of synthetic resin by the concentration of 3g/l, and number average molecular weight was calculated by polystyrene conversion by GPC measurement at 30 degrees C. In the case of the drainage system dispersing element, GPC was measured, after applying the drainage system dispersing element to the polypropylene film and obtaining a solid sample by desiccation at 120 degrees C for 1 hour.

[0030] (2) Acid \*\*\*\*\* of 0.2g was weighed precisely and it dissolved in 20ml chloroform. Subsequently, it titrated and asked with the 0.01-N potassium hydroxide (ethanol solution). The phenolphthalein was used for the indicator.

[0031] (3) It measured with 20-degree-C programming rate for /using glass transition point temperature and a melting point differential scanning calorimeter (DSC). The sample paid 5mg of samples to the aluminum presser-foot lid type container, and clamped and used them for it.

[0032] (4) The component analysis NMR of synthetic resin (nuclear magnetic resonance method) etc. analyzed.

[0033] (5) The visual judgment of the distributed stability drainage system dispersing element was carried out after one-month storage in ordinary temperature.

[0034] (6) The measurement drainage system dispersing element of the diameter of a particulate material was diluted to low concentration, and the diameter of a particulate material was measured in the COULTERmodelN4 mold made from Department Machine of a Day by photon correlation spectroscopy.

[0035] (7) The synthetic agitator of the synthetic example polyester resin (A) of polyester resin, In 4 opening flask possessing a thermometer and a VIGURYU fractionating column, the dimethyl terephthalate 255 section, The dimethyl isophthalate 245 section, 3, the 5-JIKARUBO methoxybenzene sulfonic-acid sodium 15 section, The bisphenol A ethyleneoxide derivative ("BPE-20" by Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 547 section, The tetrabutyl titanate 0.3 section was taught as the diethylene-glycol 432 section and a catalyst, and the ester exchange reaction was carried out for 5 hours, distilling off the methanol generated at 180-230 degrees C out of a system. Subsequently, the system of reaction was gradually decompressed to 0.3mmHg(s), and the polycondensation reaction was performed for 30 minutes at 255 degrees C. Subsequently, cooled to 200 degrees C under ordinary pressure and nitrogen-gas-atmosphere mind, and added the trimellitic anhydride 10 section, and heated to 230 degrees C gradually, trimellitic acid was made to add, and polyester resin (A) was obtained. NMR etc. was 65/35/ [ terephthalic-acid / isophthalic acid / 5-sodium sulfoisophtharate// bisphenol A ethyleneoxide derivative / diethylene-glycol// trimellitic acid (back addition) =50/48/2// ]/2 (mole ratio) as a result of analysis, and the obtained polyester resin was resin of light yellow transparence with number average molecular weight 17,000, an acid number [ of 98Eq/t ], and a glass transition point temperature of 58 degrees C.

[0036] The tetrabutyl titanate 0.3 section was taught to 4 opening flask possessing the synthetic agitator, thermometer, and VIGURYU fractionating column of polyester resin (B) as the dimethyl terephthalate 285 section and 3, the 5-JIKARUBO methoxybenzene sulfonic-acid sodium 30 section, the ethylene glycol 150 section, the 1,4-butanediol 300 section, the polytetramethylene glycol 80 section of molecular weight 1000, and a catalyst, and the ester exchange reaction was carried out for 5 hours, distilling off the methanol generated at 180-230 degrees C out of a system. Subsequently, after lowering the temperature to 170 degrees C, the adipic-acid 155 section was taught, and the esterification reaction was carried out for 1 hour, distilling off the water generated at 180-230 degrees C out of a system. After checking the methanol of computational complexity, and distilling off of water, the system of reaction was gradually decompressed to 0.3mmHg(s), and the line obtained polyester resin (B) for the polycondensation reaction for 45 minutes at 250 degrees C. NMR etc. was terephthalic-acid / adipic-acid / 5-sodium sulfoisophtharate// ethylene glycol / 1,4-butanediol / polytetramethylene glycol =56/40/4//20/77/3 (mole ratio) as a result of analysis, and the obtained polyester resin was opaque white resin with number average molecular weight 23,000, the acid number of 15Eq/t, a glass transition temperature [ of -30 degrees C ], and a melting point of 110 degrees C.

[0037] (8) the example of moisture powder of polyester resin <an example 1> — in the per hour 30 section, the polyester resin (A) of a pellet type beforehand processed under the 24-hour nitrogen air current be fed into the twin screw extruder ("TEM-35BS" (the total number of barrels 15 pieces) by Toshiba Machine Co., Ltd.) via the weight type coil feeder, and be made into the melting condition at screw speed 150rpm and 230 degrees C of cylinder temperatures. n-butyl cellosolve was supplied with the per hour 9 section and a plunger type metering pump, and it was made to knead with polyester resin A from the solvent impregnation line attached in the 5th cylinder from the first preparation opening. Furthermore, ion-exchange-water the per hour 49 section, and 28% aqueous ammonia were thrown in for the per hour 0.18 section from the solvent impregnation line attached in the 10th cylinder from the first preparation opening, and the drainage system dispersing element was made to breathe out continuously from the nozzle of an extruder. When adjustment of the cylinder temperature immediately after kneading with n-butyl cellosolve was made into 140 degrees C, the temperature of a dissolution article was 130 degrees C.

Moreover, when adjustment of the cylinder temperature in front of kneading of ion exchange water was made into 85 degrees C, the temperature of a distributed article was 80 degrees C. The obtained drainage system dispersing element was stable in ordinary temperature, and was a good thing with a feeling of transparence. The number average molecular weight, the diameter of a particulate material, and distributed stability of the distributed polyester

resin were shown in a table 1.

[0038] In the <example 2> example 1, the drainage system dispersing element was obtained like the example 1 except making setting out of the cylinder temperature at the time of resin melting into 280 degrees C. The assessment result of this drainage system dispersing element was shown in a table 1.

[0039] In the <example 3> example 1, the drainage system dispersing element was obtained like the example 1 except making it screw-speed 300rpm. The assessment result of this drainage system dispersing element was shown in a table 1.

[0040] <Example 4> In the per hour 27 section, the polyester resin (B) of a pellet type beforehand processed under the 24-hour nitrogen air current was fed into the twin screw extruder ("TEM-35BS" (the total number of barrels 15 pieces) by Toshiba Machine Co., Ltd.) via the weight type coil feeder, and was made into the melting condition at screw-speed 150rpm and 230 degrees C of cylinder temperatures. n-butyl cellosolve was supplied with the per hour 9 section and a plunger type metering pump, and it was made to knead with polyester resin B from the solvent impregnation line attached in the 5th cylinder from the first preparation opening. Furthermore, ion-exchange-water the per hour 54 section was supplied, and the nozzle of an extruder to the drainage system dispersing element was made to breathe out continuously from the solvent impregnation line attached in the 10th cylinder from the first preparation opening. When adjustment of the cylinder temperature immediately after kneading with n-butyl cellosolve was made into 120 degrees C, the temperature of a dissolution article was 125 degrees C. Moreover, when adjustment of the cylinder temperature in front of kneading of ion exchange water was made into 80 degrees C, the temperature of a distributed article was 75 degrees C. The obtained drainage system dispersing element was stable in ordinary temperature, and was a good thing with a feeling of transparency. The assessment result of this drainage system dispersing element was shown in a table 1.

[0041] <example of comparison moisture powder 1> although the polyester resin (A)30 section of the pellet type beforehand processed under the 24 hour nitrogen air current be taught to 4 opening flask possessing an agitator and a thermometer, and a capacitor, the n - butyl cellosolve 9 section be added to this and manufacture of a resin solution be tried, 4-hour time amount be required at 140 degrees C to consider as a perfect solution, repeat churning and a halt. Then, the 0.18 sections were added, the ion-exchange-water 49 section and 28% aqueous ammonia were agitated for 30 minutes at 80 degrees C, and the drainage system dispersing element was obtained. The number average molecular weight of the polyester resin in the obtained drainage system dispersing element was 14,200, and the diameter of a particulate material was 83.0nm.

[0042] In example of <example of comparison moisture powder 2> comparison moisture powder 1, the drainage system dispersing element was obtained like example of comparison moisture powder 1 except changing polyester resin (A) into polyester resin (B). The number average molecular weight of the polyester resin in the obtained drainage system dispersing element was 19,100, and the diameter of a particulate material was 95.0nm.

[0043] In order to check the stable manufacture under continuous running by the twin screw extruder, each drainage system dispersing element generated at the event was sampled after 0.5 hours, 2 hours, and 5-hour progress from continuous-running initiation. The assessment result was shown in a table 1.

[0044]

[A table 1]

	ポリエステル 樹脂熔融温度 (℃)	スクルー 回転数 (rpm)	経過時間* (時間)	数平均 分子量	分散 安定性	分散 粒子径 (nm)
実施例1	230	150	0.5	13200	○	84.8
	"	"	2	13800	○	79.9
	"	"	5	14500	○	81.4
実施例2	280	150	0.5	11500	○	54.3
	"	"	2	12100	○	65.2
	"	"	5	11100	○	58.3
実施例3	230	300	0.5	12500	○	67.7
	"	"	2	12900	○	66.2
	"	"	5	12100	○	63.9
実施例4	230	150	0.5	19500	○	88.8
	"	"	2	19600	○	86.2
	"	"	5	21000	○	96.0

\* : 連続運転開始からの経過時間

[0045]

[Effect of the Invention] In manufacture of the drainage system dispersing element which this invention becomes

from an organic solvent according to the synthetic resin, the water, and the need of having the functional group which can change to ionicity or an ionicity radical Being under the hot condition which is like [ which synthetic resin fuses by using a twin screw extruder ] Since the kneading / distribution time amount is very short, even the polyester resin which is the easiest to be influenced of hydrolysis etc. Degradation can be controlled, and a heavy load is not applied to a manufacturing facility, but the time amount which moisture powder-ization takes is short, and can offer the drainage system dispersing element of synthetic resin various by low cost with a continuous magnetization method.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139884

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 0 8 J 3/05  
C 0 8 L 67/00  
101/00  
C 0 9 D 167/00

識別記号

F I

C 0 8 J 3/05  
C 0 8 L 67/00  
101/00  
C 0 9 D 167/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-295270

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11 月 7 日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

(72) 発明者 西田 光生

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 八塚 剛志

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 合成樹脂の水系分散体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造設備に高負荷がかからず、製造時間が短く、低コストの合成樹脂の水系分散体を提供する。

【解決手段】 イオン性あるいはイオン性基に変化可能な官能基を有する合成樹脂と水および必要により有機溶剤とを二軸押出機に連続的に投入して、前記合成樹脂を水系媒体中に分散させる合成樹脂の水系分散体の製造方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン性あるいはイオン性基に変化可能な官能基を有する合成樹脂と水および必要により有機溶剤とを二軸押出機に投入することにより前記合成樹脂を水系媒体中に分散せしめることを特徴とする合成樹脂の水系分散体の製造方法。

【請求項2】 イオン性あるいはイオン性基に変化可能な官能基が、スルホン酸、カルボン酸又はその塩の内の少なくとも一つである請求項1記載の水系分散体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ビニル系樹脂などの合成樹脂を有効成分とする水系分散体の製造方法に関する。さらに詳しくは、優れた加工性・密着性の特性と耐水性を兼ね備えた合成樹脂の水分散体の製造において、製造設備に高負荷がかからず、従来に比べて格段に製造時間が短く、かつ低コストで製造できる製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】ポリエステル樹脂をはじめとする合成樹脂の多くは、優れた塗膜加工性・各種基材への密着性を利用して、塗料およびインキ・コーティング剤・接着剤等の利用分野で水系分散体にすれば幅広く用いられる可能性がある。しかしながら、水分散化するには、特別な設備が必要であったり、複雑な製造工程が必要であったり、樹脂の方を分散し易いように変える必要があったりするので合成樹脂のほとんどが有機溶剤に溶解された形で利用されているのが現状である。

【0003】例えば、ポリエステル樹脂の場合を例に挙げると、低分子量ポリエステルのグラフト変性による水系化方法として米国特許3,634,351号、特公昭57-57065号、米国特許4,517,322号のように、既に多くの技術が公知であるが、低分子量ポリエステルであるために、ポリエステルに本来求められる優れた加工性・密着性の特性を低下させてしまう。また、高分子量の不飽和共重合ポリエステルを水系化する方法も、特開昭59-223374号、特開昭62-225510号、特公昭61-57874号、特開平3-294322号に見られるが、ゲル化等の反応性の問題及び反応条件の制限により、実際の工業生産では、生産性が低い。

【0004】一方、高分子量の共重合ポリエステル樹脂を水に分散または水性化させる方法としては、共重合ポリエステル樹脂に親水性の原料を共重合させる方法が公知である。例えばスルホン酸金属塩基を含有する原料やポリアルキレングリコールまたは脂肪族ジカルボン酸などを単独または併せて共重合する方法などが知られている。これらのポリエステル樹脂を水を含む溶媒の中へ

括に分散する、又は、あらかじめポリエステル樹脂を有機溶剤に溶解して後工程で水添加することにより分散体を得ることができる。

【0005】しかし、水を含む溶剤によって、かかるポリエステル樹脂を一括に分散する方法は、溶解までに多大な時間を要する為コストアップに繋がる。そこで時間短縮を望めば、より多くの有機溶剤を必要とするので本来の有機溶剤削減もしくは排除の目的には不十分となる。また、ポリエステル樹脂溶解品へ水を添加して分散体を得る方法は溶解に多くの時間を有することと、少量の有機溶剤へ大量の樹脂を溶解する時に、攪拌機を有する溶解槽の様な製造設備に尋常でない高負荷がかかるデメリットがあった。

【0006】以上のように、従来の技術では、加工性・密着性・耐水性等の特性を兼ね備えた高分子量の共重合ポリエステル樹脂などの合成樹脂を、水分散または水性化させて、安定な水分散体を製造する上で、製造設備に尋常でない高負荷がかかる製造条件及び長時間溶解によるコストアップの問題点が、解決されていなかった。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述のような問題点を解決しながら、優れた加工性・密着性・耐水性等の合成樹脂の本来の特性を損わない特性を兼ね備えた合成樹脂の水系分散体を製造することを目的とする。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の問題点に鑑み、優れた加工性・密着性・耐水性等の特性を兼ね備えた合成樹脂を、水に分散または水性化させて、安定な水分散体あるいは水溶液を製造する上で、製造設備に高負荷がかからず、製造時間の短い製造方法を鋭意検討した結果、イオン性あるいはイオン性基に変化可能な官能基を有する合成樹脂と水および必要により有機溶剤とを二軸押出機に投入して、前記合成樹脂を水系媒体中に分散せしめることにより、所期の目的を達成することが可能であることを見いだしたのである。

【0009】本発明によれば、イオン性基あるいはイオン性基に変化可能な官能基を有する合成樹脂を、二軸押出機内へ連続的に投入し、シリンダー内で加温・熔融しながら、水及び必要により有機溶剤を投入・混練する。これにより製造設備に何ら高負荷をかけずに、製造時間が短い低コストの水系分散体を製造することができる。

##### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる合成樹脂とは、イオン性またはイオン性基に変化可能な官能基を有し、塗膜やフィルムにした場合に、加工性、接着性、密着性、耐水性等の特性を発揮する合成樹脂であれば特に制限されないが、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ビニル系樹脂などが挙げられる。

【0011】本発明におけるイオン性基またはイオン性基に変化可能な官能基とは、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、カルボン酸またはそれらの塩、アミノ基、アミド基、水酸基、スルホベタイン基などの親水性極性基である。これらの中で、スルホン酸塩基とカルボン酸塩基が導入が容易で、かつ安定性に優れるために好ましい。塩としては金属塩が好ましく、Na、Kなどのアルカリ金属、Ca、Mgなどのアルカリ土類金属が挙げられる。

【0012】以下、本発明に用いる合成樹脂の例として、加水分解等の影響を最も受け易く、最も製造しにくいポリエステル樹脂の場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。ポリエステル樹脂において、好ましくは、全酸成分の50mol%以上が芳香族ジカルボン酸であり、かつ数平均分子量が5000以上100000以下である。これにより、高分子量ポリエステルに求められる優れた加工性・密着性・耐水性等の特性を兼ね備えた水分分散体の低コストの製造方法を提供することができる。

【0013】本発明で用いるポリエステル樹脂は、酸成分のうち、芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルー p, p'-ジカルボン酸、ジフェニルー m, m'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-p, p'-ジカルボン酸、2,2'-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、インデンジカルボン酸などを挙げられ、これらの1種または2種以上が組み合わせて使用される。これらの芳香族ジカルボン酸は塗膜物性および経済性から任意に選択できるものであるが、塗膜物性および機械的特性、水に対する分散性の点から、テレフタル酸とイソフタル酸を併用して使用することが好ましい。また3官能以上のカルボン酸も、塗膜の強靱性を上げる等の為に、使用可能である。例えば、トリメリット酸やピロメリット酸を10mol%以下の濃度で使用してよい。

【0014】また、本発明で用いるポリエステル樹脂は、好ましくは酸成分の50mol%未満の範囲で、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸またはシクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂環族ジカルボン酸などを使用することができる。特に芳香族ジカルボン酸と併用する脂肪族ジカルボン酸として、基材への密着性や経済性、塗膜物性の点から、アジピン酸、セバシン酸が好ましい。但し脂肪族ジカルボン酸または脂環族ジカルボン酸の存在は、水系分散体の貯蔵安定性を低下させるので注意が必要である。

【0015】本発明で用いるポリエステル樹脂のポリオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタ

ンジオール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、2-エチルー2-ブチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジメチロールヘプタン、ジメチロールペンタン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、TCDグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド誘導体、ビスフェノールSのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド誘導体、ビスフェノールFのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド誘導体などを挙げることができる。また、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3官能以上のポリオールを10mol%以下の範囲で使用してもよい。

【0016】さらに本発明に用いるポリエステル樹脂において、好ましくは、イオン性あるいはイオン性基に変化可能な官能基が、スルホン酸塩、カルボン酸又はその塩の内の少なくとも一つであることにより、高い水分分散安定性が得られる。特に好ましくは、0.01~0.5ミリ当量/gのスルホン酸塩、および/または0.03~0.8ミリ当量/gのカルボン酸又はその塩である。以上の親水性官能基は該ポリエステル樹脂から製造された水分分散体を安定に保つ目的で必要であるが、過剰な親水性官能基の導入は、耐水性への悪影響から好ましくない。また前記の範囲未満の低濃度では、水に対する良好な分散性が得られない。

【0017】本発明のポリエステル樹脂へのスルホン酸塩導入に際しては、スルホン酸金属塩を含むジカルボン酸やグリコールが使用できる。スルホン酸金属塩を含むジカルボン酸としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸などの金属塩を挙げることができる。スルホン酸金属塩基を含むグリコールとしては2-スルホ-1,4-ブタンジオール、2,5-ジメチルー3-スルホ-2,5-ヘキサンジオールなどの金属塩が挙げられる。金属塩としてはLi、Na、K、Mg、Ca、Cu、Feなどの塩が挙げられる。これらの内、特に好ましいものとしては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸である。

【0018】本発明のポリエステル樹脂へのカルボン酸塩導入に際しては、多官能カルボン酸が使用できる。多官能カルボン酸として、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸などの酸無水物、多価カルボン酸を挙げることができる。以上の酸無水物もしくは多価カルボン酸を、ポリエステル重合終了後に、常圧下、200~230℃で付加反応させて、カルボン酸を所定量有するポリエステルが得られる。これらのカルボン酸を、中和剤を溶解させた水および必要により有機溶剤によって、二軸押出機内又は押出機以降

の攪拌設備を有する容器内で中和することにより、該ポリエステル樹脂にカルボン酸塩が導入できる。中和をしないとカルボキシル基が解離せず、良好な水分散性製造に寄与しない。中和用塩基としては、アンモニア水、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、ビス-ヒドロキシプロピル-メチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリエチルアミン、ビス-2-ヒドロキシプロピルアミン、N-メチル-エタノールアミン、アミノメチルプロパノール、3-アミノ-1-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、アミノメチル-プロパンジオール、シクロヘキシルアミン、t-ブチルアミンなどのアミン類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの弱酸と強塩基の塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などを挙げることができる。これらの中和用塩基の内、塗膜乾燥時に揮発して残存しないアンモニア水、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンなどのアミン類が、耐水性の観点から、より好ましい。

【0019】本発明のポリエステル樹脂へ、水分散安定性をさらに高める為、エーテル基を導入することも可能である。エーテル基導入に際しては、主鎖にエーテル基を有するグリコールが利用できる。具体例として、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。

【0020】本発明で用いる水は、イオン交換水・蒸留水・水道水等であり、特に制限されるものではないが、水分散体の安定製造の観点から、イオン交換水・蒸留水が好ましい。

【0021】本発明で用いる有機溶媒は合成樹脂を溶解するものであれば何でもよく、トルエン、MEK、シクロヘキサノン、ソルベッソ100、ソルベッソ150、MIBK、n-ブチルセロソルブ、t-ブチルセロソルブ、THF、n-プロパノール、イソプロパノール、特に限定されない。その中で、塗膜特性や水分散体としての安定性から、n-ブチルセロソルブ、t-ブチルセロソルブが好ましい。

【0022】本発明による二軸押出機の使用方法は、合成樹脂を、二軸押出機内へ投入し、シリンダー内で加温・溶解しながら、水及び必要により有機溶剤を投入するのであれば、なんら制限を受けない。

【0023】二軸押出機への合成樹脂の投入方法としては、例えば、該合成樹脂がペレット状やフレーク状であれば、重量式又は容量式等のスクリーフィーダー又はコイルフィーダー、サークルフィーダー等が使用できる。合成樹脂が非晶性でさらにガラス転移温度が室温以下のようなシート状又はペースト状であれば、加温・溶解してギャポン・スクリーフィーダー等で投入する

ことができる。又は、合成樹脂の製造取出し工程に直接二軸押出機を繋げることにより、高温溶融した状態で、そのまま二軸押出機へ投入してもよい。いずれにしても、投入した合成樹脂の持ち込み水分による合成樹脂（特にポリエステル樹脂の場合）の加水分解をできるだけ防ぐ為に、好ましくは窒素雰囲気下で投入すべきである。より好ましくは、水及び必要により有機溶剤と混練されて合成樹脂が冷やされる前の溶融段階では、合成樹脂から窒素と共に混入水分を減圧下でできる限り抜いておいた方がよい。その工程は二軸押出機内でシリンダーからの脱気として行ってもよいし、あらかじめ原料となる合成樹脂を長時間窒素雰囲気下で処理してもよい。

【0024】二軸押出機への水及び必要により有機溶剤を投入する方法は例えば、液体フィード用のタンクから、液体注入用ポンプ及び注入弁、逆止弁を通してシリンダー内へ投入する方法が挙げられる。また、水及び必要により有機溶剤を投入する順序として、合成樹脂溶融後に少量の有機溶剤を投入して樹脂を溶解した後、押出機出口により近いシリンダーで水を添加する方法が挙げられる。

【0025】また、水及び必要により有機溶剤を投入する前段階として、合成樹脂を溶融する為の温度調整とスクリー回転数は、加水分解等のポリエステル樹脂の劣化を最小限に抑える為に両者ともできるだけ低いことが望ましいが、使用する合成樹脂の溶融粘度特性を考慮して最適な設定値が決定される。特にシリンダーの温度調整はポリエステルの分解を避けるため、270℃以下とすべきである。

【0026】本発明で使用する二軸押出機は、同方向回転型・異方向回転型のいずれでも構わないが、好ましくは混練能力の高い同方向型である。例えば東芝機械製・同方向回転二軸押出機「TEMシリーズ」や株式会社日本製鋼所製「TEXシリーズ」等が挙げられる。スクリーエレメントの形状と組合せは特に限定されないが、混練能力をできるだけ高く、滞留時間を長くとれるように、二軸押出機のL/D（全てのバレル長さの合計の長さを、シリンダー内筒の内径で除したもの）と必要とする生産能力に合わせて、最適なエレメントの組合せが選ばれる。

【0027】以下、実施例により本発明を具体的に例示する。実施例において単に部とあるものは重量部を示す。

【0028】各評価・測定項目は以下の方法に従った。

【0029】（1）分子量

固形合成樹脂サンプルを合成樹脂の溶剤（ポリエステル系樹脂の場合はテトラヒドロフラン）に3g/lの濃度で溶解し、30℃でのGPC測定により、ポリスチレン換算で数平均分子量を求めた。水系分散体の場合は、ポリプロピレンフィルムに水系分散体を塗布し、120℃で1時間乾燥により固形サンプルを得た後、GPCを測

定した。

#### 【0030】(2) 酸 価

試料0.2gを精秤し20mlのクロロホルムに溶解した。ついで、0.01Nの水酸化カリウム（エタノール溶液）で滴定して求めた。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。

#### 【0031】(3) ガラス転移点温度及び融点

示差走査熱量計（DSC）を用いて、20℃/分の昇温速度で測定した。サンプルは試料5mgをアルミニウム押え蓋型容器に入れ、クランプして用いた。

#### 【0032】(4) 合成樹脂の組成分析

NMR（核磁気共鳴法）などにより分析した。

#### 【0033】(5) 分散安定性

水系分散体を常温で1ヶ月貯蔵後、目視判定した。

#### 【0034】(6) 分散粒子径の測定

水系分散体を低濃度に希釈し、光子相関分光法により分散粒子径を（株）日科機製COULTERmodel N4型にて測定した。

#### 【0035】(7) ポリエステル樹脂の合成例

ポリエステル樹脂（A）の合成

攪拌機、温度計およびヴィグリュ一分留管を具備した4つ口フラスコにジメチルテレフタレート255部、ジメチルイソフタレート245部、3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム15部、ビスフェノールAエチレンオキシド誘導体（三洋化成工業（株）製「BPE-20」）547部、ジエチレングリコール432部および触媒としてテトラブチルチタネート0.3部を仕込み、180～230℃で生成するメタノールを系外に留去しながら、5時間エステル交換反応を実施した。ついで反応系を徐々に0.3mmHgまで減圧し、255℃で重縮合反応を30分間行った。ついで、常圧、窒素雰囲気下で200℃まで冷却し、無水トリメリット酸10部を添加し、徐々に230℃まで加熱しトリメリット酸を付加させて、ポリエステル樹脂（A）を得た。得られたポリエステル樹脂はNMRなどの分析の結果、テレフタル酸/イソフタル酸/5-ナトリウムスルホイソフタル酸//ビスフェノールAエチレンオキシド誘導体/ジエチレングリコール//トリメリット酸（後付加）=50/48/2//65/35//2（モル比）であり、数平均分子量17,000、酸価98当量/トン、ガラス転移点温度58℃の淡黄色透明の樹脂であった。

#### 【0036】ポリエステル樹脂（B）の合成

攪拌機、温度計およびヴィグリュ一分留管を具備した4つ口フラスコにジメチルテレフタレート285部および、3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム30部、エチレングリコール150部、1,4-ブタンジオール300部、分子量1000のポリテトラメチレングリコール80部、触媒としてテトラブチルチタネート0.3部を仕込み、180～230℃で生成す

るメタノールを系外に留去しながら、5時間エステル交換反応を実施した。ついで、170℃まで降温した後、アジピン酸155部を仕込み、180～230℃で生成する水を系外に留去しながら、1時間エステル化反応を実施した。計算量のメタノールと水の留去を確認した後、反応系を徐々に0.3mmHgまで減圧し、250℃で重縮合反応を45分間行って、ポリエステル樹脂（B）を得た。得られたポリエステル樹脂はNMRなどの分析の結果、テレフタル酸/アジピン酸/5-ナトリウムスルホイソフタル酸//エチレングリコール/1,4-ブタンジオール/ポリテトラメチレングリコール=56/40/4//20/77/3（モル比）であり、数平均分子量23,000、酸価15当量/トン、ガラス転移点温度-30℃、融点110℃の白色不透明の樹脂であった。

【0037】(8) ポリエステル樹脂の水分散例  
＜実施例1＞あらかじめ24時間窒素気流下で処理したペレット状のポリエステル樹脂（A）を毎時30部で、二軸押出機（東芝機械株式会社製「TEM-35BS」（総バレル数15個））へ、重量式コイルフィーダー経由で投入し、スクリュ一回転数150rpm、シリンダー温度230℃で熔融状態とした。最初の仕込み口から5番目のシリンダーに取り付けた溶剤注入ラインから、n-ブチルセロソルブを毎時9部、プランジャー式定量ポンプにより投入し、ポリエステル樹脂Aと混練させた。さらに、最初の仕込み口から10番目のシリンダーに取り付けた溶剤注入ラインから、イオン交換水毎時49部、28%アンモニア水を毎時0.18部を投入して、押出機のノズルから連続的に水系分散体を吐出させた。n-ブチルセロソルブとの混練直後のシリンダー温度の調整を140℃とした時、溶解品の温度は130℃であった。また、イオン交換水の混練直前のシリンダー温度の調整を85℃とした時、分散品の温度は80℃であった。得られた水系分散体は常温において安定であり、透明感のある良好なものであった。分散されたポリエステル樹脂の数平均分子量、分散粒子径及び分散安定性について表1に示した。

【0038】＜実施例2＞実施例1において、樹脂熔融時のシリンダー温度の設定を280℃にする以外は、実施例1と同様に水系分散体を得た。この水系分散体の評価結果を表1に示した。

【0039】＜実施例3＞実施例1において、スクリュ一回転数300rpmにする以外は、実施例1と同様に水系分散体を得た。この水系分散体の評価結果を表1に示した。

【0040】＜実施例4＞あらかじめ24時間窒素気流下で処理したペレット状のポリエステル樹脂（B）を毎時27部で、二軸押出機（東芝機械株式会社製「TEM-35BS」（総バレル数15個））へ、重量式コイルフィーダー経由で投入し、スクリュ一回転数150rpm

m、シリンダー温度230℃で溶融状態とした。最初の仕込み口から5番目のシリンダーに取り付けた溶剤注入ラインから、n-ブチルセロソルブを毎時9部、プランジャー式定量ポンプにより投入し、ポリエステル樹脂Bと混練させた。さらに、最初の仕込み口から10番目のシリンダーに取り付けた溶剤注入ラインから、イオン交換水毎時54部を投入して、押出機のノズルから、水系分散体を連続的に吐出させた。n-ブチルセロソルブとの混練直後のシリンダー温度の調整を120℃とした時、溶解品の温度は125℃であった。また、イオン交換水の混練直前のシリンダー温度の調整を80℃とした時、分散品の温度は75℃であった。得られた水系分散体は常温において安定であり、透明感のある良好なものであった。この水系分散体の評価結果を表1に示した。

【0041】＜比較水分散例1＞あらかじめ24時間窒素気流下で処理したペレット状のポリエステル樹脂

(A)30部を、攪拌機および温度計、コンデンサーを具備した4つ口フラスコに仕込み、これにn-ブチルセロソルブ9部を加えて樹脂溶液の製造を試みたが、完全

な溶液とするのに140℃で、攪拌と停止を繰り返しながら4時間の時間が必要であった。続いて、イオン交換水49部と28%アンモニア水を0.18部を加え、80℃で30分間攪拌して、水系分散体を得た。得られた水系分散体中のポリエステル樹脂の数平均分子量は14,200で、分散粒子径は83.0nmであった。

【0042】＜比較水分散例2＞比較水分散例1において、ポリエステル樹脂(A)をポリエステル樹脂(B)に変える以外は比較水分散例1と同様にして、水系分散体を得た。得られた水系分散体中のポリエステル樹脂の数平均分子量は、19,100で、分散粒子径は95.0nmであった。

【0043】二軸押出機による連続運転中の安定な製造を確認する為に、連続運転開始から0.5時間、2時間、5時間経過後に、各時点で生成した水系分散体のサンプリングを実施した。その評価結果を表1に示した。

【0044】

【表1】

	ポリエステル樹脂溶融温度(℃)	スクリー回転数(rpm)	経過時間*(時間)	数平均分子量	分散安定性	分散粒子径(nm)
実施例1	230	150	0.5	13200	○	84.8
	"	"	2	13800	○	79.9
	"	"	5	14500	○	81.4
実施例2	280	150	0.5	11500	○	54.3
	"	"	2	12100	○	65.2
	"	"	5	11100	○	58.3
実施例3	230	300	0.5	12500	○	67.7
	"	"	2	12900	○	66.2
	"	"	5	12100	○	63.9
実施例4	230	150	0.5	19500	○	88.8
	"	"	2	19600	○	86.2
	"	"	5	21000	○	96.0

\*：連続運転開始からの経過時間

【0045】

【発明の効果】本発明はイオン性あるいはイオン性基に変化可能な官能基を有する合成樹脂と水および必要により有機溶剤よりなる水系分散体の製造において、二軸押出機を使用することにより、合成樹脂が溶融する程の高温の条件下にありながら、その混練・分散時間が非常に

短い為、加水分解等の影響を最も受け易いポリエステル樹脂でさえ、劣化を抑制することができ、かつ製造設備に高負荷がかからず、水分散化に要する時間が短く、低コストで種々の合成樹脂の水系分散体を連続法により提供することができる。